

dr hab. inż. Magdalena Dumańska-Słowik, prof. Uczelni  
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Kraków, dnia 17.08.2020

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Lempart

pt. „Dehydrogenacja i dehydroksylacja podczas termicznej dekompozycji Mg–Fe chlorytów”  
wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych PAN  
z dnia 25.06.2020 roku.

Praca doktorska została napisana pod opieką naukową Pana dr hab. Arkadiusza Derkowskiego, prof. INGPAN, w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Stanowi zbiór dwóch artykułów opublikowanych przez Doktorantkę w czasopiśmie *American Mineralogist* w latach 2018 i 2020:

1. Lempart M., Derkowski A., Luberda-Durnaś K., Skiba M., and Błachowski A. (2018) Dehydrogenation and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe-chlorites. *American Mineralogist*, 103, 1837–1850.
2. Lempart M., Derkowski A., Straczek T., Kapusta C. (2020) Systematics of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O evolved from chlorites during oxidative dehydrogenation. *American Mineralogist*, 105, 932–944.

Obydwa artykuły są wieloautorskie, a Pani Małgorzata Lempart jest pierwszym autorem i deklaruje swój udział w przygotowaniu prac na poziomie 60% i 65%. Z załączonych oświadczeń wszystkich Autorów obu publikacji wynika wiodąca rola Doktorantki w ich powstaniu. Poza wyżej wspomnianymi artykułami na opiniowaną pracę doktorską składają się streszczenie w języku polskim i rozszerzony komentarz w języku angielskim. Przedstawiona do recenzji praca stanowi spójne tematycznie dzieło.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi wartościowe studium dotyczące charakterystyki termicznej dekompozycji chlorytów tri-trioktaedrycznych z serii klinochlor-szamozyt. Temat pracy dotyczy bardzo ważnego zagadnienia zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego. Chloryty dość licznie występują w wielu środowiskach geologicznych (skały metamorficzne, osadowe, magmowe, pomagmowe) często są wykorzystywane jako wskaźniki warunków temperaturowo- ciśnieniowych panujących podczas formowania się skał. Ponadto, bywają stosowane do modelowania procesów geochemicznych w strefach subdukcji. Z tego punktu widzenia osiągnięcia Kandydatki, m.in. nowatorskie spojrzenie na zasadność stosowania różnych geotermometrów chlorytowych bazujących na składzie chemicznym mogą być istotne. Doktorantka sugeruje konieczność uwzględnienia choćby w minimalnym stopniu dodatkową obecności  $Fe^{3+}$  pochodzącego z procesu dehydrogenacji i tym samym założenia mniejszej ilości grup OH w strukturze  $Fe^{2+}$ -chlorytów podczas obliczeń wzorów strukturalnych. Rodzi się jednak pytanie, czy dehydrogenacja obserwowana podczas eksperymentów wygrzewania chlorytu, ma również miejsce w trakcie jego tworzenia w warunkach naturalnych, często różniących się od tych obserwowanych w laboratorium (np. przy udziale pary wodnej, bądź w różnych warunkach temperaturowych), i czy jej uwzględnienie zatem w kalkulacjach wzorów strukturalnych ma sens? Doktorantka w pracy Lempart et al. (2018) w ostatnim akapicie rozdziału ‘Implications’, podaje w wątpliwość zachodzenie procesu dehydrogenacji w przyrodzie, zatem w jakim celu uwzględniać dehydrogenację podczas liczenia wzoru minerału?

Głównym celem badawczym Autorki była charakterystyka dekompozycji termicznej chlorytów trioktaedrycznych i wyjaśnienie relacji dwóch zachodzących reakcji, tj. dehydrogenacji i dehydroksylacji, poprzez przeprowadzone eksperymenty termiczne w różnych warunkach laboratoryjnych (wygrzewanie statyczne, dynamiczne, w atmosferze azotu i powietrza syntetycznym). Szczególnie cenna, choć zapewne najbardziej pracochłonna, część pracy doktorskiej to eksperymenty laboratoryjne, które Doktorantka bardzo dobrze zaplanowała i przeprowadziła z dużą starannością. Wyniki przeprowadzonych badań są klarownie opisane i poprawnie zinterpretowane. Za największy sukces Autorki uważam uporządkowanie wiedzy w oparciu o nowoczesne metody analityczne i opracowanie modelu termicznej dekompozycji chlorytów zawierających  $Fe^{2+}$ , na podstawie którego Doktorantka konkluduje, że choć dehydrogenacja i dehydroksylacja zachodzą w niemal identycznym interwale temperaturowym są procesami niezależnymi. Z punktu widzenia petrologicznego istotne są spostrzeżenia, iż utlenianie  $Fe^{2+}$  nie musi być kontrolowane obecnością tlenu w środowiskach geologicznych, ale dehydrogenacją, pod warunkiem, że struktura glinokrzemianu

posiada grupy OH skoordynowane z  $\text{Fe}^{2+}$ . Doktorantka słusznie wnioskuje, że skoro dehydrogenacja i dehydroksylacja reprezentują dwa różne modele kinetyczne, zatem oba procesy powinny być rozważane podczas modelowania termodynamicznego.

Realizacja pracy doktorskiej wymagała od Doktorantki znajomości szeregu metod analitycznych, tj. proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, mikrosondy elektronowej, termograwimetrii sprzężonej z kwadropolową spektroskopią masową, spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii Mössbauera. Literatura cytowana w rozprawie przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi Jej dojrzałości naukowej. Na szczególne podkreślenie zasługuje także fakt, iż Pani Małgorzata Lempart była wykonawcą grantu Preludium, w ramach którego realizowała cele badawcze swojej dysertacji.

Artykuły składające się na rozprawę doktorską są opublikowane w jednym z najlepszych i o najwyższym indeksie wpływu (*ang.* impact factor) periodyku mineralogicznym na świecie i przy współautorstwie znakomitych Specjalistów. Materiał ten był więc wcześniej weryfikowany przez recenzentów *American Mineralogist*, zatem powierzone mi zadanie jawi się wyjątkowo trudne. Niemniej, rolę recenzenta rozumiem przede wszystkim jako wskazanie uwag krytycznych, na bazie których, my naukowcy ciągle się uczymy i poszerzamy swoją wiedzę. Recenzowana praca doktorska oprócz wielu zalet ma też swoje niedociągnięcia, choć zapewne część z nich może mieć charakter dyskusyjny.

- Niejasne jest pochodzenie materiału badawczego. Doktorantka pisze, że materiał analityczny pochodzi z magazynu i podaje bardzo ogólną lokalizację próbek (wyspa, miasto, itp.). Wydaje się, że w przypadku materiału analitycznego istotna jest rzetelna informacja, taka jak typ skał z których chloryt pochodził i dokładniejsza lokalizacja miejsca poboru próbek. Z punktu widzenia przeprowadzonych eksperymentów istotna byłaby też informacja, czy są to chloryty powstałe jako produkt przeobrażeń innych glinokrzemianów (biotytu, piroksenu), czy też takie które wykryły się bezpośrednio z roztworów hydrotermalnych. Jedne i drugie tworzą się bowiem w innych warunkach.

- W tabeli 1 (str 39) i tabela (Supplemental Table S1) publikowana w art. Lempart et al. (2018) nie ma policzonych wakansów na pozycjach oktaedrycznych we wzorach strukturalnych badanych chlorytów. Dodatkowo brakuje tabeli z policzonymi wzorami strukturalnymi dla chlorytów po uwzględnieniu dehydrogenacji. Takie porównanie wykonane zostało tylko dla jednej próbki MtB1 w tekście art. Lempart et al. (2018). Czy były mierzone inne składniki lotne

w chlorycie: F, Cl za pomocą EMPA lub analizy DTA-QMS? Ich obecność mogłaby mieć wpływ na interpretację wyników analizy termicznej.

- Figura 2 przedstawiająca dyfraktogramy badanych próbek jest nieużyteczna w takiej formie. Refleksy powinny być opisane, choćby poprzez podanie wartości  $d_{hkl}$ .

- str. 19 oraz w art. Lempart et al. (2018) Doktoranta zaobserwowane poszerzenie refleksów 001 na dyfraktogramach (Fig. 7, Lempart et al. 2018), interpretuje jako obecność mieszanopakietowej struktury częściowo przeobrażonego minerału. – Dlaczego tak jednoznacznie? Zamieszczone dyfraktogramy nie usprawiedliwiają takiego kategorycznego wnioskowania. Obserwacja tylko symetrycznego poszerzenia refleksów świadczyć może raczej o zmniejszeniu obszaru koherentnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, a nie wyłącznie obecności struktury mieszanopakietowej, o ile jest ona obecna. Ponadto, postulując istnienie struktury mieszanopakietowej, konieczna byłaby znajomość parametrów struktury chlorytu naturalnego, zdehydrogenowanego i zdehydroksylowanego.

- str. 28 ...The geothermometer models of chlorites are based on chemical analysis including e.g.: ..... Mg (Bourdelle *et al.*, 2013). Praca Bourdelle et al. (2013) jest typowo eksperymentalna i trudna do zastosowania. Lepsza wydają się późniejsza praca Bourdelle i Cathlienau (2015), w której autorzy bardziej przystępnie przedstawiają zastosowanie swojego geotermometru (Bourdelle *et al.*, 2013). Zaproponowany przez nich graficzny diagram opiera się na zawartości T-Si-R<sup>2+</sup>, gdzie T- temperatura, Si - krzem, a R<sup>2+</sup> to suma kationów dwuwartościowych, a nie samej zawartości Mg jak pisze Doktorantka.

- art. Lempart et al. (2018) - Ważne wydaje się także spostrzeżenie Doktorantki, iż proces dehydrogenacji jest obserwowany na krzywych QMS kiedy próbki chlorytów są wygrzewane przez dłuższy czas w tej samej temperaturze (wygrzewanie statyczne), natomiast dehydroksylacja zachodzi intensywnie w warunkach wygrzewania dynamicznego. Czy zatem możliwe jest ilościowe oszacowanie zawartości obu składników lotnych, H<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, choć oba wydzielają się w podobnym interwale temperaturowym, przy zastosowaniu jedynie metody termogravimetrycznej sprzężonej z QMS, bez konieczności stosowania spektroskopii Mössbauera? Czy Pani zdaniem wygrzewanie chlorytu przez dłuższy czas, np. (kilkadziesiąt godzin, lub raczej dłużej, przez okres kilku dni) w temperaturze poniżej 400°C, tj. kiedy zaczyna się proces dehydrogenacji, doprowadzi do usunięcia H<sub>2</sub>, a następnie przeprowadzony pomiar dynamiczny pozwoliłby na oszacowanie w próbce pozbawionej H<sub>2</sub> zawartości H<sub>2</sub>O, wydzielonego w procesie dehydroksylacji? Podobny problem w ten sposób rozwiązaliśmy w kankrynicie (Dumańska-Słowik et al. 2016).

Dlaczego w badaniach nie zastosowano pomiaru w trybie kwazi izotermicznym (*ang.* quasi isothermal)? Pozwoliłoby to znacznie dokładniej ustalić temperatury i śledzić osiągnięcie stanu równowagowego procesów dehydrogenacji i dehydroksylacji.

- art. Lempart et al. (2020): Korelacja sygnałów DTG i QMS dla próbek chlorytów wygrzewanych dynamicznie, Fig. 5. Niezbyt szczęśliwie wybrano korelację liniową do opisu niedopasowania przebiegu zmienności krzywych DTG i m/z 18. Dlaczego jako miary niedopasowania użyto współczynnika Pearsona, zamiast powszechnie stosowanego współczynnika Younga, np. jak w metodzie Rietvelda?

Dysertacja Autorki jest napisana doskonałym, klarownym językiem angielskim, przez co czyta się ją bardzo dobrze. Zdecydowanie słabiej, bardziej niedbale pod względem edytorskim jest napisane streszczenie w języku polskim. Doktorantka czasami stosuje kolokwializmy, skróty myślowe i terminologie angielską. Poniżej kilka przykładów:

- str. 12. ....Powstają również przez zastąpienie minerałów magnezowych w procesach wietrzenia do wermikulitu oraz.... - To zdanie jest niezrozumiałe.

- str. 12 Stanowią nierzadki składnik skał sedymentacyjnych tworząc minerały mieszanopakietowe zawierających warstwy chlorytowe.... - powinno być.... minerały mieszanopakietowe zawierające warstwy chlorytowe.

- str. 12. Różne cytowania w streszczeniu polskim Hillier i Velde, 1991; Pallandr and Kharaka, 2004. Tutaj zasadniejsze jest stosowanie spójnika 'i'.

- str. 14. ....Struktura chlorytu ulega całkowitemu rozkładowi i rekrytalizacji w zakresie 900–1000°C..... – powinno być 'krystalizacji', bo tworzą się zupełnie nowe fazy na bazie produktów rozpadu chlorytu.

-str. 14. ...masy (wartości te wydawały się być zaniżone w stosunku do wartości teoretycznej)... – wartości były zaniżone czy nie były, zdaniem Doktorantki?

-str. 14. Próba wyjaśnienia problemu zaniżonego ubytku masy dla Fe<sup>2+</sup>-chlorytów, została po raz pierwszy wyjaśniona.... – chyba lepiej będzie Próba wyjaśnienia.... została podjęta przez...

str.15. ...w drugiej pracy nie udało się uniknąć problemu defragmentacji H<sub>2</sub>O do H<sub>2</sub> w spektrometrze masowym wykrywającym produkty gazowe..... – Chyba tutaj Autorka myślała o procesie fragmentacji, a nie defragmentacji, jak pisze.

- str. 17 Przebieg dochodzenia oraz próby odpowiedzi na powyżej postawione cele..... – o jakim dochodzeniu pisze Doktorantka?

- str. 17. .... trioktaedrycznych Mg–Fe chlorytów z serii „solid solution” klinochlor–szamozyt... – w języku polskim jest to roztwór stały serii klinochlor-szamozyt.....

- str. 18 .....oraz spektroskopii podczerwieni - powinno być 'spektroskopii w podczerwieni'.
- str. 19, 20 i wiele innych: grzanie w trybie dynamicznym - to sformułowanie razi w moim odczuciu, chyba zapożyczone słowo z żargonu laboratoryjnego – lepiej będzie: 'wygrzewanie w temperaturze... bądź ogrzewanie próbek do temperatury...'
- str. 22. Reakcja dehydrogenacji prowadzi do ....., a tym samym redukcją wartości  $H_2O^+$  ..... – powinno być '... a tym samym redukcji wartości..'
- str. 22. Dehydrogenacja występuje zarówno w środowisku gazu neutralnego jak i obojętno-niejasne – jaka jest różnica pomiędzy gazem neutralnym a obojętnym?

Wymienione wyżej niedociągnięcia nie mają wpływu na ogólna ocenę dysertacji, która prezentuje wysoki poziom i stanowi oryginalne opracowanie naukowe. Uważam zatem, że recenzowana dysertacja całkowicie spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 14.03.2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuk”, Dz. U. Nr 65, poz. 595). Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Lempart do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Dumanisła - Skarbu